

Fluormodifizierte ein- oder zweikomponentige Polyurethanharze, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind fluormodifizierte ein- oder zweikomponentige Polyurethanharze mit hervorragenden permanenten schmutz- und wasserabweisenden Oberflächeneigenschaften sowie sehr guten Material- und Verarbeitungseigenschaften, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

High-Performance Beschichtungsmaterialien auf Polyurethanbasis bestehend aus einem Polyisocyanat und einer isocyanatreaktiven Komponente, wie z.B. einem höhermolekularen Polyol, sind allgemein bekannt. Sie zeigen zwar sehr gute Materialeigenschaften, besitzen jedoch hohe Oberflächenenergien und sind deshalb nicht leicht zu reinigen.

Die zunehmende Nachfrage nach schmutz- und wasserabweisenden Coatings führte zur Entwicklung von fluorhaltigen Zusammensetzungen, die entweder den Beschichtungssystemen zugemischt werden (wie in WO 99/26994 beschrieben) oder reversibel auf Beschichtungssysteme aufgetragen werden (vgl. DE 100 63 431 C1).

Durch eine chemische Modifikation der Polyurethanysteme durch den gezielten Einbau eines seitenständigen fluorierten Building-Blocks (Diolkomponente) in die Polyurethan-Matrix ist es möglich, die spezifischen Oberflächeneigenschaften fluorierter Verbindungen mit den individuellen Eigenschaften der Basis-Polyurethane zu verbinden, was schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften generiert und zu einer verbesserten Reinigungsfähigkeit führt. Vorteilhaft erweist sich hierbei, dass nur geringe Mengen der oft teuren Fluorverbindungen benötigt werden, um die gewünschten Oberflächeneigenschaften zu erzielen.

Auch die Verträglichkeit mit den gängigen Härtersystemen ist trotz Fluormodifikation gegeben.

Fluorierte Polyurethansysteme und ihre Verwendung zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Beschichtungen, wie Oleo- bzw. Hydrophobierung, sind aus der Patentliteratur bereits seit längerem bekannt.

- 2 -

In der EP 0 405 534 A1 werden hydroxyfunktionelle (Per)fluoropolyether enthaltende Polyurethane zur Behandlung von Steinoberflächen beschrieben, die jedoch keine echten Filme ausbilden.

5

Hydrophile Polyurethanfilme, beschichtet mit fluormodifizierten Polymeren auf Basis von Perfluoralkylacrylaten oder -methacrylaten, mit hohen Dampfdurchlässigkeitsraten zur Oleo- und Hydrophobierung sind aus der WO 97/36951 A1 bekannt.

10

US 4,504,401 B1 offenbart niedermolekulare Perfluoralkylgruppen enthaltende Urethane zur schmutzabweisenden Ausrüstung von Faserprodukten wie z. B. Teppichen.

15

In der EP 0 702 041 A1 werden mit fluorierten Monoalkoholen modifizierte Allophanat- und Isocyanurat-Gruppen enthaltende Polyisocyanate beschrieben, die in Zusammensetzungen für 1K- oder 2K- Beschichtungssysteme Oberflächenenergien zwischen 19,4 und 43,7 Dynes/cm aufweisen.

20

Gemäß EP 0 719 809 A1 werden ähnliche fluormodifizierte Polyisocyanate sowie Blends mit anderen nicht-fluorierten Polyisocyanaten offenbart, wobei hier das Fluor über Fluorkomponenten mit einer oder mehr Hydroxylgruppen eingeführt wird. Die Verwendung in Beschichtungszusammensetzungen führt zu Filmen mit ähnlichen Oberflächenenergien wie in EP 0 702 041 A1 beschrieben.

25

Fluormodifizierte Urethan-Systeme bestehend aus einem fluorhaltigen Polyol mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen und Polyisocyanaten mit Allophanat- und Isocyanurat-Strukturen im Molekulargewichtsverhältnis von 4:1 bis 1:10 sind aus der EP 0 566 037 A2 bekannt. Diese Systeme führen, als Härterkomponente eingesetzt, zu klaren Filmen.

30

Gemäß DE 195 47 448 A1 werden abriebfeste Urethanbeschichtungszusammensetzungen mit verminderter Reibung auf Basis von fluorierten Alkoholen,

- 3 -

nichtfluorierten Polyolen und blockierten Polyisocyanaten sowie mindestens einem Aminvernetzer offenbart. Aufgrund der blockierten Polyisocyanate muss die Beschichtungszusammensetzung allerdings vorher auf oberhalb 120 °C erhitzt werden, bevor die Vernetzung mit Polyamin-Komponenten erfolgen kann.

5

Zusammensetzungen für Coatings basierend auf (Per)fluoropolyethern (PFPE) werden in der EP 1 116 759 A1 beschrieben. Sie beinhalten neben Lösemittel bifunktionelle (Per)fluoropolyetherdiole in Verbindung mit IPDI-Trimeren. Die (Per)fluoropolyether sind in dieser Anmeldung nicht seitenständig eingebaut.

10

Fluorierte verzweigte Oligourethane hergestellt aus Monomeren bzw. Makromonomeren wie Polyisocyanat in blockierter Form, einer hydrophilen Alkohol oder Thiol-Komponente, mono- und bifunktionelle Hydroxyl-(per)fluoropolyetheralkohole sowie monofunktionelle (Per)fluoralkylalkohole sowie chemisch vernetzbare Alkohol- bzw. Thiol-Komponenten offenbart die Anmeldung EP 1 059 319 A2. Auch hier sind die (Per)fluoropolyetherverbindungen nicht seitenständig.

15

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, fluormodifizierte ein- oder zweikomponentige Polyurethanharze mit verbesserten Oberflächeneigenschaften zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen für verschiedene Anwendungsbereiche zu entwickeln, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, sondern gute anwendungstechnische Eigenschaften besitzen und gleichzeitig unter Berücksichtigung ökologischer, ökonomischer und physiologischer Aspekte hergestellt werden können.

20

25

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Bereitstellung fluormodifizierter ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze mit verbesserten Oberflächeneigenschaften gelöst, welche dadurch hergestellt worden sind, dass man

30

- a) ein fluormodifiziertes Polyurethan-Prepolymer mit freien Isocyanat-Gruppen oder freien Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen oder ein fluormodifiziertes

- 4 -

Polyol-Gemisch mit freien Hydroxyl-Gruppen (Bindemittel) herstellt, wobei man

- a₁) ein fluormodifiziertes Makromonomer (A1) mit zwei oder mehreren gegenüber
5 Isocyanat-Gruppen reaktiven Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen und einer
Molekularmasse von 500 bis 2000 Dalton, eine höhermolekulare Polyol-
Komponente (A2) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen
reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 6000
10 Dalton sowie eine niedermolekulare Polyol-Komponente (A3)(i) mit zwei oder
mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer
Molekularmasse von 50 bis 499 Dalton
entweder
mit einer Polyisocyanat-Komponente (B)(i), bestehend aus mindestens einem
Diisocyanat, Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-
15 Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen
Isocyanat-Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität, ggf. in
Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in Gegenwart eines
Katalysators zur Reaktion bringt
oder
20 ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in Gegenwart
eines Katalysators abmischt,
- a₂) ggf. das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus
Stufe a₁) mit einer ggf. fluormodifizierten Funktionalisierungs-Komponente
25 (C)(i) mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven
Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen und/oder einer oder mehreren
gegenüber Hydroxyl-Gruppen reaktiven Isocyanat-Gruppen und einer
Molekularmasse von 50 bis 2500 Dalton, ausgewählt aus den Gruppen der
(cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Polyole und/oder Polyamine
30 und/oder Polyaminoalkohole und/oder reaktiven polyhedralen oligomeren
Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel (RSiO_{1.5})_n mit n = 4, 6,
8, 10, 12 und R = beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0
bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si-

- 5 -

und/oder 0 bis 50 S-Atomen und einer Molmasse von 250 bis 25 000 Dalton, zur Reaktion bringt,

a₃) das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus den Stufen a₁) oder a₂) mit einer Formulierungs-Komponente (F)(i) versetzt

sowie schließlich

b) ein fluormodifiziertes Polyurethanharz mit einem polymergebundenen Fluor-Gehalt von 1 bis 4 Gew.-% im Gesamtsystem herstellt, indem man das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe a₃) im Falle einer einkomponentigen Applikation mit Luftfeuchtigkeit oder das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus Stufe a₃) (Bindemittel) im Falle einer zweikomponentigen Applikation mit einer Vernetzer-Komponente (D) (Härter), einer Formulierungs-Komponente (F) (ii) ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(iii) sowie eines Katalysators zur Reaktion bringt und wobei man als Vernetzer-Komponente (D) im Falle des Polyol-Gemisches aus Stufe a₃) eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii), bestehend aus mindestens einem Diisocyanat, Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität und im Falle des Polyurethan-Prepolymers eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii) oder eine niedermolekulare Polyol-Komponente (A3)(ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 499 Dalton und/oder eine niedermolekulare Polyamin-Komponente (E) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton einsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung geeigneter fluorierter Makromonomere in den ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharzen nicht nur harte Beschichtungssysteme bzw. Oberflächen mit sehr niedrigen kritischen

- 6 -

Oberflächenspannungen γ_c (geringer als Teflon mit 18,6 mN/m) und sehr hohen Kontaktwinkeln θ (im Bereich von Teflon® mit 111 °) zugänglich sind, sondern dass diese darüber hinaus auch noch eine gegenüber dem bekannten Stand der Technik deutlich verringerte Anschmutzungsneigung ("dirt pickup") aufweisen. Dieses
5 Eigenschaftsprofil wird bereits mit sehr geringen Fluor-Gehalten (1 bis 4 Gew.-% bezogen auf das formulierte Gesamtsystem) bzw. mit sehr geringen Mengen an fluorierten Makromonomeren erzielt. Entscheidend hierfür ist, dass die ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze kovalent gebundene fluorierte Seitenketten aufweisen, die über geeignete Makromonomere eingeführt werden können. Zudem
10 war nicht hervorsehbar, dass die fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze auch noch lösemittelfrei oder lösemittelarm hergestellt werden können.

Die erfindungsgemäßen fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen
15 Polyurethanharze mit verbesserten Oberflächeneigenschaften sind definiert durch ihr mehrstufiges Herstellungsverfahren.

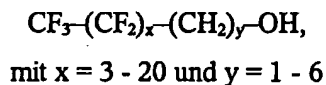
In der Reaktionsstufe a) wird ein fluormodifiziertes Polyurethan-Prepolymer mit freien Isocyanat-Gruppen und/oder freien Amino- und/oder Hydroxylgruppen oder
20 ein fluormodifiziertes Polyol-Gemisch hergestellt, indem man in Stufe a₁) ein fluormodifiziertes Makromonomer (A1) zusammen mit einer höhermolekularen Polyol-Komponente (A2) sowie einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A3)(i) entweder mit einer Polyisocyanat-Komponente (B)(i) gegebenenfalls in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und eines Katalysators zur Reaktion oder das
25 fluormodifizierte Makromonomer (A1), die höhermolekulare Polyol-Komponente (A2) sowie die niedermolekulare Polyol-Komponente (A3)(i) gegebenenfalls in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und eines Katalysators abmischt. Gegebenenfalls kann das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus Stufe a₁) mit einer gegebenenfalls fluormodifizierten Funktionalisierungs-
30 Komponente (C)(i) umgesetzt werden. In der nachfolgenden Stufe a₃) wird das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus den Stufen a₁) oder a₂) mit einer Formulierungs-Komponente (F)(i) versetzt.

- 7 -

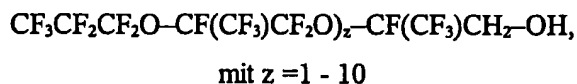
Die anschließende Herstellung des fluormodifizierten Polyurethanharzes gemäß Stufe b) erfolgt dadurch, dass man das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe a₃) im Falle einer einkomponentigen Applikation mit Luftfeuchtigkeit oder das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus Stufe a₃) (Bindemittel) im Falle einer zweikomponentigen Applikation mit einer Vernetzer-Komponente (D) (Härter), einer Formulierungs-Komponente (F)(ii) gegebenenfalls in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(iii) sowie eines Katalysators zur Reaktion bringt. Als Vernetzer-Komponente (D) wird im Falle des Polyol-Gemisches aus Stufe a₃) eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii) verwendet, während im Falle des Polyurethan-Prepolymers eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii) oder eine niedermolekulare Polyol-Komponente (A3)(ii) und/oder eine niedermolekulare Polyamin-Komponente (E) eingesetzt wird.

Vorzugsweise wird ein fluormodifiziertes Makromonomer (A1) verwendet, welches dadurch hergestellt wurde, dass man

c₁) eine Fluoralkohol-Komponente (A4) bestehend aus einem Perfluoralkylalkohol mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



oder einem Hexafluorpropenoxid (HFPO)-Oligomer-Alkohol der allgemeinen Formel



oder aber Gemische aus diesen mit einer gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppe und einer Molekularmasse von 250 bis 5000 Dalton mit einer Polyisocyanat-Komponente (B)(ii), bestehend aus mindestens einem Diisocyanat, Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-

- 8 -

Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität, ggf. in Gegenwart einer Lösemittelkomponente (L)(ii) und ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt,

5

- c₂) ggf. das Preaddukt aus Stufe c₁) vollständig mit einer Funktionalisierungs-Komponente (C)(ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton, ausgewählt aus der Gruppe der (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Polyole und/oder Polyamine und/oder Polyaminoalkohole, zur Reaktion bringt.

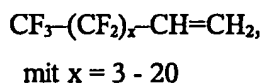
10

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, als fluormodifiziertes Makromonomer (A1) gegebenenfalls lösemittelhaltige Umsetzungsprodukte aus

15

- i) Perfluoroalkylalkenen und Diethanolamin, vorzugsweise mit Perfluoroalkylalkenen mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel

20



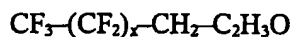
und/oder

25

- ii) Alkyl(per)fluoro(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylaten und Diethanolamin
- und/oder

30

- iii) (Per)fluoroalkylalkylenoxiden und N-Methylethanolamin oder Diethanolamin mit bevorzugten (Per)fluoroalkylalkylenoxiden der allgemeinen Formel



- 9 -

mit $x = 3 - 20$

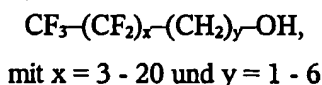
zu verwenden.

- 5 Vorzugsweise werden als fluormodifiziertes Makromonomer (A1) Umsetzungsprodukte bzw. Makromonomere mit monomodaler Molmassenverteilung aus monofunktionellen Perfluoroalkylalkoholen, Isophorondiisocyanat oder Toluendiisocyanat und Diethanolamin eingesetzt.
- 10 Die höhermolekulare Polyol-Komponente (A2) besteht aus einem polymeren Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 6 000 Dalton. Als geeignete polymere Polyole können beispielsweise (hydrophob modifizierte) Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone,
- 15 Polycarbonate, hydroxyfunktionelle Makromonomere und Telechele wie α,ω -Polymethacrylatdiole, α,ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxane, hydroxyfunktionelle Epoxid-Harze, hydroxyfunktionelle Keton-Harze, hydroxyfunktionelle Polysulfide, hydroxyfunktionelle Triglyceride, oxidativ trocknende Alkydharze auf Basis von Bisepoxiden und ungesättigten Fettsäuren oder geeignete Gemische daraus eingesetzt
- 20 werden. Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle (hydrophob modifizierte) Polyether- und/oder Polyester- und/oder Polycaprolacton- und/oder Polycarbonat-Polyole und/oder α,ω -Polymethacrylatdiole mit einer Molekularmasse von 500 bis 3 000 Dalton verwendet.
- 25 Die niedermolekularen Polyol-Komponenten (A3)(i) und (A3)(ii) bestehen aus einem Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse von 50 bis 499 Dalton. Als geeignete niedermolekulare Polyole können beispielsweise 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol bzw. 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propandiol bzw. 1,3-Propylenglykol,
- 30 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan bzw. Cyclohexandimethanol, 1,2,3-Propantriol bzw. Glycerol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol bzw. Trimethylolethan, 2-Ethyl-2-

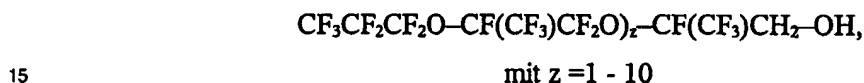
- 10 -

hydroxymethyl-1,3-propandiol bzw. Trimethylolpropan, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol bzw. Pentaerythrit eingesetzt werden.

Die Fluoralkohol-Komponente (A4) besteht aus einem Perfluoralkylalkohol mit
5 terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



10 oder handelsüblichen Gemischen (z. B. Zonyl® BA, BA L, BA LD, Du Pont de Nemours) oder einem Hexafluorpropenoxid (HFPO)-Oligomer-Alkohol der allgemeinen Formel



oder handelsüblichen Gemischen (z. B. Krytox®, Du Pont de Nemours) oder Gemischen aus beiden.

20 Als geeignete Perfluoroalkylalkohole können außerdem 2,2-Bis(trifluoromethyl)propanol, 1H,1H-2,5-Di(trifluoromethyl)-3,6-dioxaundecafluorononanol, 1H,1H,7H-Dodecafluoroheptanol, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoro-1,8-octanediol, 1H,1H-Heptafluorobutanol, 1H,1H,9H-Hexadecafluorononanol, 1H,1H,3H-Hexafluorobutanol, 2H-Hexafluoro-2-propanol,
25 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-1,6-hexanediol, 1H,1H,5H-Octafluoropentanol, 1H,1H-Pentafluoropropanol, 2-(Perfluorobutyl)ethanol, 3-(Perfluorobutyl)propanol, 6-(Perfluorobutyl)hexanol, 1H,1H-Perfluoro-1-decanol, 2-(Perfluorodecyl)ethanol, 6-(Perfluoroethyl)hexanol, 2-(Perfluorohexyl)ethanol, 6-(Perfluorohexyl)hexanol, 3-(Perfluorohexyl)propanol, 1H,1H-Perfluoro-1-nonanol, 1H,1H-Perfluoro-1-octanol,
30 2-(Perfluorooctyl)ethanol, 6-(Perfluorooctyl)hexanol, 3-(Perfluorooctyl)propanol, 2-(Perfluoro-3-methylbutyl)ethanol, 6-(Perfluoro-1-methylethyl)hexanol, 2-(Perfluoro-5-methylhexyl)ethanol, 2-(Perfluoro-7-methyloctyl)ethanol, 2-Perfluoropropoxy-2,3,3,3-tetrafluoropropanol, 1H,1H,3H-Tetrafluoropropanol, 1,1,2,2-

- 11 -

Tetrahydroperfluoro-1-hexadecanol, 1,1,2,2-Tetrahydroperfluoro-1-tetradecanol sowie 1H, 1H-Trifluoroethanol eingesetzt werden.

Die Polyisocyanat-Komponenten (B)(i), (B)(ii) und/oder (B)(iii) bestehen aus
5 mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Als geeignete aliphatische Polyisocyanate können bspw. 1,6-
10 Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan bzw. Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Polyisocyanate können beispielsweise 2,4-
15 Diisocyanatotoluol bzw. Toluoldiisocyanat (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymeric MDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate verwendet werden. Weiterhin sind auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-
20 Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch
25 modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) zugänglich sind. Ebenfalls geeignet sind difunktionelle Polyisocyanat-Derivate bzw. Umsetzungsprodukte aus mindestens trifunktionellen aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten und (ggf. fluormodifizierten) aminofunktionellen
30 polyhedralen oligomeren Polysilasesquixanen (POSS) der allgemeinen Formel $(RSiO_{1,5})_n$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$ und R = beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen.

Silasesquioxane sind oligomere oder polymere Stoffe, deren vollständig kondensierte Vertreter die allgemeinen Formel $(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_n$ besitzen, wobei $n > 4$ und der Rest R ein Wasserstoffatom sein kann, meist jedoch einen organischen Rest darstellt. Die kleinste

5 Struktur eines Silasesquioxans ist der Tetraeder. Voronkov und Lavrent'yev (Top. Curr. Chem. 102 (1982), 199-236) beschreiben die Synthese von vollständig kondensierten und unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen durch hydrolytische Kondensation trifunktioneller RSiY_3 -Vorstufen, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolysierbare Gruppe, wie z.B. Chlorid,

10 Alkoxid oder Siloxid, darstellt. Lichtenhan et al. beschreiben die basenkatalysierte Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen (WO 01/10871). Silasesquioxane der Formel $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (mit gleichen oder unterschiedlichen Kohlenwasserstoffresten R) können basenkatalysiert zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen, wie z.B. $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ oder auch $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ und $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_4$, umgesetzt werden (Chem. Commun. (1999), 2309-10; Polym. Mater. Sci. Eng. 82

15 (2000), 301-2; WO 01/10871) und damit als Stammverbindung für eine Vielzahl verschiedener unvollständig kondensierter und funktionalisierter Silasesquioxane dienen. Insbesondere die Silasesquioxane (Trisilane) der Formel $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ lassen sich durch Umsetzung mit funktionalisierten, monomeren Silanen (corner capping) in entsprechend modifizierte oligomere Silasesquioxane überführen.

20

Bei der Komponente (B)(i) sind 2,4-Toluendiisocyanat oder technische Isomerengemische aus 2,4-Toluendiisocyanat und 2,6-Toluendiisocyanat oder technische cis-/trans-Isomerengemische aus Isophorondiisocyanat (IPDI) zu bevorzugen. Besonders bevorzugt werden Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen

25 unterschiedlicher Reaktivität.

Bei der Komponente (B)(ii) sind 2,4-Toluendiisocyanat oder technische Isomerengemische aus 2,4-Toluendiisocyanat und 2,6-Toluendiisocyanat oder Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymeric MDI)

30 bzw. technische Isomeren-Gemische oder technische cis-/trans-Isomerengemische aus Isophorondiisocyanat (IPDI) zu bevorzugen.

- 13 -

Bei der Komponente (B)(iii) sind 2,4-Toluendiisocyanat oder technische Isomerengemische aus 2,4-Toluendiisocyanat und 2,6-Toluendiisocyanat oder Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymeric MDI) bzw. technische Isomeren-Gemische oder technische cis-/trans-Isomerengemische aus
 5 Isophorondiisocyanat (IPDI) oder "Lackpolyisocyanate" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) als bevorzugt anzusehen.

Die gegebenenfalls fluormodifizierte Funktionalisierungs-Komponente (C)(i) besteht aus Verbindungen mit einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven
 10 Amino- und/oder Hydroxyl- und/oder einer oder mehreren gegenüber Hydroxyl-Gruppen reaktiven Isocyanato-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 2500 Dalton, ausgewählt aus den Gruppen der (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Polyole und/oder Polyamine und/oder Polyaminoalkohole und/oder reaktiven polyhedralen oligomeren Polysilasesquixane (POSS) der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1.5})_n$
 15 mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$ und $R =$ beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen und einer Molmasse von 250 bis 25 000 Dalton.
 Als geeignete Verbindungen können beispielsweise Monoalkohole, Monoamine, Ethanolamin, Diethanolamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Trimethylolpropan, Polyisocyanat-Komponenten analog (B)(i), (B)(ii)
 20 und (B)(iii) und reaktive polyhedrale oligomere Polysilasesquixane (POSS) der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1.5})_8$ mit $R =$ Aminopropyl und/oder Isocyanatopropyl und gegebenenfalls $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ und/oder H und/oder Alkyl und/oder Cycloalkyl und/oder Aryl und/oder $(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe}$ und/oder und/oder
 25 Epoxypropyl und/oder Dimethoxysilyloxy und/oder Methacryloyloxypropyl und/oder Triethoxysilylpropyl eingesetzt werden.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch auch möglich, als Komponente
 30 (C)(i) reaktive polyhedrale ligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel



- 14 -

zu verwenden, wobei $a = 0$ oder 1 , $b = 0$ oder 1 , $a + b = 1$, $m = 2, 6, 8, 10, 12$ sowie $R =$ Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert
5 sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, $X =$ Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte
10 Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R , wobei sowohl die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind als auch die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind.

Die Funktionalisierungs-Komponente (C)(i) kann weiterhin aus Verbindungen und mit
15 zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton bestehen, ausgewählt aus den Gruppen der (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Polyole und/oder Polyamine und/oder Polyaminoalkohole. Als geeignete Verbindungen können beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin,
20 N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol und Trimethylolpropan eingesetzt werden. Bevorzugt wird Diethanolamin eingesetzt werden.

Die niedermolekulare Polyamin-Komponente (E) besteht aus einem Polyamin mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton. Als
25 geeignete (cyclo)aliphatische Polyamine können beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Hexamethylendiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Jeffamine® (Polyoxyalkylenamine) der Fa. Huntsman Corporation, Diasparaginsäureester,
30 Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS) und Ethylendiamin, Addukte aus Salzen der (Meth)acrylsäure und Ethylendiamin,

- 15 -

Addukte aus 1,3-Propansulfon und Ethylendiamin oder beliebige Gemische daraus eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Polyamine können beispielsweise Bis(4-amino-3-methylphenyl)methan, Cumendiamin, 3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethan (MOCA), Diethyltoluoldiamin, Methylendianilin (MDA), m-Phenylendiamin (m-PDA) oder beliebige Gemische daraus eingesetzt werden.
Daneben können auch latente Härtern auf Basis von Aldiminen und/oder Ketiminen und/oder Enaminen verwendet werden, die bei Zutritt von Wasser (z. B. Luftfeuchtigkeit) die Polyamine mit oder ohne Freisetzung flüchtiger Abspaltungsprodukte wieder freisetzen.

Die Lösemittel-Komponenten (L)(i), (L)(ii) und (L)(iii) bestehen aus niedrig- oder hochsiedendenden organischen Lösemitteln. Als geeignete Lösemittel können beispielsweise N-Methylpyrrolidon, Glykolether wie Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM®), cyclische Alkylencarbonate, Xylol, Ethylbenzol, C3-Alkylbenzol (Cumol), Ethylacetat, Butylacetat, Butylglykol, 1-Methoxypropylacetat, Methylisobutylketon eingesetzt werden. Bevorzugt enthalten fluormodifizierte ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze weniger als 10 Gew.-% an organischen Lösemitteln im Gesamtsystem.

Bei den Formulierungs-Komponenten (F)(i) und (F)(ii) handelt es sich bspw. um Entschäumer, Entlüfter, Gleit- und Verlaufadditive, Dispergieradditive, Substratnetzadditive, Hydrophobierungsmittel, Rheologieadditive, Koaleszenzhilfsmittel, Mattierungsmittel, Haftvermittler, Frostschutzmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Bakterizide, Fungizide, weitere Polymere und/oder Polymer-Dispersionen, Füllstoffe, Pigmente und Nanopartikel aller Art oder geeignete Kombination daraus, wobei die einzelnen Formulierungs-Bestandteile dabei als inert zu betrachten sind. Die Formulierungs-Bestandteile können sowohl während als auch nach der Herstellung nach der Herstellung der fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze eingebracht werden.

Der Festkörpergehalt an fluormodifiziertem Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch, bestehend aus den Komponenten (A1), (A2), (A3)(i), (B)(i) und (C)(i) in Stufe a) wird auf 25 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-% bezogen auf

- 16 -

die Gesamtmenge des Bindemittels, bestehend aus den Komponenten (A1), (A2), (A3)(i), (B)(i), gegebenenfalls (C)(i), (F)(i), ggf. (L)(i) und ggf. (L)(iii), eingestellt.

Der Festkörpergehalt an Vernetzer-Komponente, bestehend aus den Komponenten (B)(iii) bzw. (B)(iii) oder (A3)(ii) und/oder (E), in Stufe c) wird auf 25 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Härters (D), bestehend aus den Komponenten (B)(iii) oder (A4)(ii) und/oder (E), (F)(ii) und gegebenenfalls (L)(iii), eingestellt.

Das Polyurethan-Polymer, bestehend aus den Komponenten (A), (B), (C) und (E), weist eine bevorzugte mittlere Molekularmasse (Zahlenmittel) von 10 000 bis 100 000 Dalton auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharzen durch Herstellung eines fluormodifizierten Polyurethan-Prepolymers oder eines fluormodifizierten Polyol-Gemisches (Bindemittel) in Stufe a) sowie der anschließenden Herstellung des fluormodifizierten Polyurethanharzes in Stufe b). Zur Durchführung dieses Verfahrens wird unter Anwendung der in der Polyurethan-Chemie üblichen Techniken in der Reaktionsstufe ein fluormodifiziertes Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch (Bindemittel) dadurch hergestellt, indem man in der Reaktionsstufe a₁) die Komponenten (A1), (A2) und (A3)(i) entweder mit der Komponente (B)(i) ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt, wobei die Hydroxyl-Gruppen der Komponenten (A1), (A2), (A3)(i) teilweise oder vollständig mit den Isocyanat-Gruppen der Komponente (B)(i) umgesetzt werden oder ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in Gegenwart eines Katalysators abmischt, gegebenenfalls das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder das Polyol-Gemisch aus Stufe a₁) in der Reaktionsstufe a₂) noch mit einer gegebenenfalls fluormodifizierten Funktionalisierungs-Komponente (C)(i) zur Reaktion bringt und das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus den Stufen a₁) oder a₂) in der Reaktionsstufe a₃) mit einer Formulierungs-Komponente (F)(i) versetzt, wobei die Formulierungsbestandteile einzeln oder gemeinsam vor, während

- 17 -

oder nach der Umsetzung oder Abmischung der einzelnen Komponenten zugegeben werden.

Das fluormodifizierte Makromonomer (A1) wird vorzugsweise dadurch hergestellt, dass man in der Reaktionsstufe c₁) eine Fluoralkohol-Komponente (A4) mit der
5 Polyisocyanat-Komponente (B)(ii) gegebenenfalls in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(ii) und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt, wobei die Reaktionsbedingungen und die Selektivitäten der Komponenten (A4) und (B)(ii) so gewählt werden, dass nur eine Isocyanat-Gruppe der Komponente (B)(ii) mit der Komponente (A4) reagiert, und gegebenenfalls anschließend in der
10 Reaktionsstufe c₂) das einheitliche Preaddukt aus Stufe c₁) vollständig mit der Funktionalisierungs-Komponente (C)(ii) zur Reaktion bringt, wobei die Reaktionsbedingungen und die Selektivität der Komponente (C)(ii) so gewählt werden, dass nur eine reaktive Gruppe der Komponente (C)(ii) mit der/den freien Isocyanat-Gruppe(n) des Preaddukts reagiert.

15 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird hierbei die Fluoralkohol-Komponente (A4) bei einer Temperatur zwischen - 20 und 50 °C gegebenenfalls unter Zusatz eines geeigneten Lösemittels (L)(ii) und gegebenenfalls unter Zusatz eines Katalysators zur Polyisocyanat-Komponente (B)(ii) innerhalb eines Zeitraumes von 30 bis 60 Minuten zugetropft und in der Weise zur Reaktion gebracht, dass nur eine
20 Isocyanat-Gruppe umgesetzt wird. In einem weiteren optionalen Schritt wird das entstandene Preaddukt innerhalb von einigen Minuten unter Kühlung in die Funktionalisierungs-Komponente (C)(ii) eingetropft. Geeignete Lösemittel (L)(ii) sind z. B. N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Tetrahydrofuran.

In der nachfolgenden Reaktionsstufe b) wird schließlich ein fluormodifiziertes
25 Polyurethanharz hergestellt, indem man das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe b₃) im Falle einer einkomponentigen Applikation mit Luftfeuchtigkeit oder das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus Stufe b₃) (Bindemittel) im Falle einer zweikomponentigen Applikation mit einer Vernetzer-Komponente (D) (Härter), bestehend aus einer Polyisocyanat-Komponente (B)(iii)
30 oder einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A4)(ii) und/oder einer

- 18 -

niedermolekularen Polyamin-Komponente (E), einer Formulierungs-Komponente (F) (ii) und ggf. einer Lösemittel-Komponente (L)(iii), ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt, wobei die Formulierungsbestandteile einzeln oder gemeinsam vor, während oder nach der Abmischung der einzelnen Komponenten
5 zugegeben werden.

Das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A1), (A2), (A3)(i) und (B)(i) in Stufe a) wird vorzugsweise auf einen Wert von 0,5 bis 10,0, vorzugsweise 1,5 bis 6,0, eingestellt.

10 Das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis von Bindemittel und Härter in Stufe b) wird auf einen bevorzugten Wert von 1,0 bis 2,0, vorzugsweise 1,0 bis 1,5, eingestellt.

Das NCO/OH-Equivalentverhältnis der Komponenten (A4) und (B)(ii) in Stufe c₁) wird insbesondere auf 1,9 bis 2,1 und das NCO/OH+NH-Equivalentverhältnis der
15 Komponenten im Preaddukt aus Stufe c₁) und (C)(ii) in Stufe c₂) auf 0,95 bis 1,05 eingestellt.

Die Reaktionsstufen a), b) und c) werden üblicherweise in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) und (B) eines für
20 Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators durchgeführt. Gebräuchliche Katalysatoren für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanaten sind beispielsweise. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat (DBTL), Triethylamin, Zinn(II)-octoat, 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO), 1,4-Diaza-bicyclo[3,2,0]-5-nonen (DBN), 1,5-Diaza-bicyclo[5,4,0]-7-undecen
25 (DBU).

Die Reaktionsstufen a₁) und a₂) werden vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 120 °C, insbesondere bei 50 bis 110 °C durchgeführt.

30 Die Reaktionsstufen c₁) und c₂) werden vorzugsweise bei einer Temperatur von - 20 bis 50 °C, insbesondere bei 0 bis 30 °C durchgeführt.

Die Reaktionsstufen a₃) und b) werden vorzugsweise bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C, insbesondere bei 20 bis 50 °C durchgeführt.

- 19 -

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von fluormodifizierten ein- oder zweikomponentige Polyurethanharzen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften im Bau- oder Industriebereich zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen, wie

- a) Anorganische Oberflächen,
wie z.B. poröse, saugende, raue und polierte Baumaterialien und Bauwerkstoffe aller Art (wie z. B. Beton, Gips, Kieselsäure und Silikate, Kunststein, Naturstein (wie z. B. Granit, Marmor, Sandstein, Schiefer, Serpentin), Ton, Zement, Ziegel) sowie Emaille, Füllstoffe und Pigmente, Glas, Keramik, Metalle und Metalllegierungen,
- b) Organische Oberflächen,
wie z. B. Holz und Holzwerkstoffe, Holzfurnier, glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK), Kunststoffe, Leder, Naturfasern, polare organische Polymere aller Art, Verbundmaterialien.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze mit verbesserten Oberflächeneigenschaften eignen sich zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung in den Anwendungsbereichen

Bau, wie z. B.

- Antigraffiti / Antisoiling Coatings
- Easy-To-Clean Coatings
- weitere Beschichtungen aller Art (wie z. B. Balkonbeschichtungen, Dach(ziegel) beschichtungen, Einbrennlacke, Farben und Lacke, Fassadenfarben, Bodenbeschichtungen, leicht-, mittel und hochbelastbare Industrieböden, Parkdeckbeschichtungen, Sportböden)
- Abdichtungen
- Betonfertigteile

- 20 -

- Betonformteile
- Fliese und Fuge
- Kleb- und Dichtstoffe
- Lärmschutzwände
- 5 • Korrosionsschutz
- Putze und Dekorputze
- Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) und Wärmedämmsysteme (WDS)

sowie

10

Nichtbau und Industrie, wie z. B.

- Automobilindustrie
- Coil Coatings
- Einbrennlacke
- 15 • Glasfassaden und Glasoberflächen
- Keramik und Sanitärkeramik
- Lederzurichtung
- oberflächenmodifizierte Füllstoffe und Pigmente
- Papierbeschichtung
- 20 • Rotoren von Windkraftanlagen
- Schiffsfarben.

Daneben eignen sich die erfindungsgemäß vorgeschlagenen fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze mit verbesserten

25 Oberflächeneigenschaften im Baubereich zur Massenhydrophobierung/-oleophobierung von Beton, wie z.B.

- Betonfertigteile
- Betonformteile
- 30 • Ortbeton
- Spritzbeton

- 21 -

- Transportbeton.

Je nach Anwendungsgebiet und dem damit verbundenen Anforderungsprofil können mit den erfindungsgemäßen fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen

5 Polyurethanharzen also

- einkomponentige und mit Luftfeuchtigkeit härtbare, prepolymerbasierende Systeme oder
- einkomponentige und über latente Härter härtbare, prepolymerbasierende Systeme oder
- 10 • zweikomponentige, mit Vernetzern härtbare, prepolymerbasierende Systeme oder
- zweikomponentige, mit Vernetzern härtbare, polyolbasierende Systeme

15

hergestellt werden.

Durch geeignete Wahl und Einsatzmenge der beschriebenen Fluorkomponenten sind Beschichtungssysteme bzw. Oberflächen mit sehr niedrigen kritischen

20 Oberflächenspannungen und sehr hohen Kontaktwinkeln zugänglich, die exzellente Antigraffiti- und Antisoiling-Eigenschaften aufweisen.

Insbesondere bei Anwendungen, wo sehr hohe Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeiten gefordert sind, sind die erfindungsgemäßen

25 fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze wässrigen Bindemittelsystemen mit Fluormodifizierung überlegen.

Die erfindungsgemäßen fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen

30 Polyurethanharze mit verbesserten Oberflächeneigenschaften können für die jeweiligen Anwendungsgebiete grundsätzlich sowohl in formulierter als auch in unformulierter Form eingesetzt werden. Die Formulierung wird gemäss den aus der Lack- und Beschichtungstechnologie bekannten Methoden und Techniken durchgeführt.

Es ist prinzipiell auch möglich, innerhalb von Formulierungen die erfindungsgemäßen fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze mit verbesserten Oberflächeneigenschaften mit wässrigen oder nichtwässrigen Bindemitteln zu kombinieren und/oder Formulierungen auf Basis der fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze mit verbesserten Oberflächeneigenschaften mit Formulierungen auf Basis von wässrigen oder nichtwässrigen Bindemitteln zu kombinieren. Der Begriff wässrige oder nichtwässrige Bindemittel kennzeichnet dabei wasserbasierende Polyurethane, Polymer-Dispersionen, redispersierbare Polymer-Pulver oder nichtwässrige lösemittelhaltige oder lösemittelfreie und ggf. reaktive Polymere.

Die Applikation der erfindungsgemäßen fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze mit verbesserten Oberflächeneigenschaften erfolgt mit den bekannten Methoden, wie z.B. Fluten, Gießen, Rakeln, Rollen, Spritzen, Streichen, Tauchen, Walzen.

Die Trocknung und Aushärtung der aus den erfindungsgemäßen fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethanharze mit verbesserten Oberflächeneigenschaften hergestellten Beschichtungen erfolgt im Allgemeinen bei normalen (Außen- und Innen-)Temperaturen im Bereich von 5 bis 50 °C, d.h. ohne spezielles Erhitzen der Beschichtungen, kann jedoch je nach Anwendung auch bei höheren Temperaturen im Bereich von 50 bis 150 °C erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiele

Beispiel 1:

Fuormodifizierte Diolkomponente (T-Bone)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit Tropftrichter, KPG-Rührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoff-Deckung wurden 0,1 mol 2,4-Toluendiisocyanat (TDI) (Desmodur T 80, Fa. Bayer AG), gelöst in 28,8 g N-Methylpyrrolidon (NMP), unter Stickstoff-Deckung vorgelegt und auf ca. 15 - 20 °C abgekühlt. Ein

- 23 -

Auskristallisieren von 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) sollte dabei unbedingt vermieden werden. Nach Zugabe von 2 Tropfen Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator wurden unter Kühlung innerhalb von ca. 1 Stunde eine äquimolare Menge Fluoralkohol (z. B. Zonyl® BA, Fa. Du Pont de Nemours) langsam zugetropft. Nach 5 Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz eine Stunde bei gleicher Temperatur nachgerührt, bis der gewünschte NCO-Wert erreicht wurde. Das Preaddukt wurde anschließend unter Kühlung zu einer äquimolaren Menge Diethanolamin (DEA), vermischt mit 3,0 g N-Methylpyrrolidon (NMP), langsam zugetropft. Die Reaktion ist beendet, wenn der NCO-Wert auf Null gesunken ist.

10

Beispiel 2:Fluormodifizierte lichtechte 1K-Polyurethan-Versiegelung für Fußböden
(feuchtigkeitshärtend)

15 In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 4,7 Gew.-Teilen fluormodifizierter Diolkomponente (siehe Beispiel 1, enthält 1,4 Gew.-Teile N-Methylpyrrolidon (NMP)) und 25,2 Gew.-Teilen Isophorondiisocyanat (Vestanat® IPDI, Fa. Degussa AG) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80 - 90 °C in 20 Gegenwart von 1 Tropfen Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator gerührt. Nach Zugabe von 41,5 Gew.-Teilen Desmophen C 200 mit einer Hydroxyl-Zahl von 56 mg KOH·g⁻¹ (Fa. Bayer AG) wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80 - 90 °C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (Theorie: 10,37 Gew.-%). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

25 Anschließend werden 28,6 Gew.-Teile Proglyde® DMM (Fa. Dow Chemical) zugesetzt.

Fluor-Gehalt (bez. auf Bindemittel): 2,0 Gew.-%

30

- 24 -

Beispiel 3:

Fluormodifizierte 2K-Polyurethan-Fußbodenbeschichtung, selbstverlaufend,
lösemittelarm

5 Gefüllte Polyolkomponente (Teil A):

In einem Vakuumdissolver wurden zu einem Gemisch aus 30,6 Gew.-Teilen
Sovermol® 805 (Cognis Deutschland GmbH) und 13,5 Gew.-Teilen fluormodifizierter
Diolkomponente (siehe Beispiel 1, enthält 4,0 Gew.-Teile N-Methylpyrrolidon
(NMP)) langsam unter ständigem Rühren 4,4 Gew.-Teile Zeolith Paste (Fa. Finma
10 Chemie), 1,0 Gew.-Teile Perenol E 8 (Fa. Cognis Deutschland GmbH), 0,5 Gew.-
Teile Perenol F 40 (Fa. Cognis Deutschland GmbH), 8,0 Gew.-Teile Micro Talc AT 1
(Fa. Norwegian-Talc), 17 Gew.-Teile Baryte C 14 (Fa. Sachtleben), 5,0 Gew.-Teile
Pigmentpulver (Heucosin-Typen von Fa. Heubach) sowie 20,0 Gew.-Teile Millisil
W12 (Fa. Quarzwerke) zugegeben. Dieses Gemisch wurde anschließend ca.
15 20 Minuten bei 1500 U/min unter Vakuum dispergiert.

Polyisocyanat (Teil B):

15,75 Gew.-Teile Desmodur VL R 10 (polymeres MDI, Fa. Bayer AG, Isocyanat-
Gehalt: 31,5 Gew.-%)

20

Mischungsverhältnis von Teil A : Teil B = 100 : 15,75

Fluor-Gehalt (bez. auf die Formulierung): 3,6 Gew.-%

25

Beispiel 4:

Fluormodifizierte 2K-Polyurethan-Fußbodenbeschichtung, selbstverlaufend,
lösemittelarm

30 Gefüllte Polyolkomponente (Teil A):

In einem Vakuumdissolver wurden zu einem Gemisch aus 16,5 Gew.-Teilen
Desmophen® 1145 (Fa. Bayer AG), 17,6 Gew.-Teilen Desmophen® 1150 (Fa. Bayer
AG) und 13,3 Gew.-Teilen fluormodifizierter Diolkomponente (siehe Beispiel 1,

- 25 -

enthält 4,0 Gew.-Teile N-Methylpyrrolidon (NMP)) langsam unter ständigem Rühren 7,8 Gew.-Teile FinmaSorb 430 PR (Fa. Finma Chemie), 0,5 Gew.-Teile Texaphor P 61 (Fa. Cognis Deutschland GmbH), 41,2 Gew.-Teile Quarzmehl W 6 (Fa. Quarzwerke), 2,6 Gew.-Teile Pigmentpulver sowie 0,5 Gew.-Teile Perenol E 8 (Fa. Cognis Deutschland GmbH) zugegeben. Dieses Gemisch wurde anschließend ca. 20 Minuten bei 1500 U/min unter Vakuum dispergiert.

Polyisocyanat (Teil B):

22,0 Gew.-Teile Desmodur VL (polymeres MDI, Fa. Bayer AG, Isocyanatgehalt 31,5 Gewichts-%)

Mischungsverhältnis von Teil A : Teil B = 100 : 22

Fluor-Gehalt (bez. auf die Formulierung): 3,4 Gew.-%

Beispiel 5

Lichtechte 1K-Polyurethan-Versiegelung für Fußböden (feuchtigkeitshärtend, fluor- und polysilasquioxanmodifiziert)

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 5,0 Gew.-Teilen fluormodifizierter Diolkomponente (siehe Beispiel 1, enthält 1,5 Gew.-Teile N-Methylpyrrolidon (NMP)) und 26,3 Gew.-Teilen Isophorondiisocyanat (Vestanat® IPDI, Fa. Degussa AG) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80 - 90 °C in Gegenwart von ca. 1 Tropfen Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator gerührt. Nach Zugabe von 34,7 Gew.-Teilen Desmophen C 200 mit einer Hydroxyl-Zahl von 56 mg KOH·g⁻¹ (Fa. Bayer AG) und 4,4 Gew.-Teilen α,ω-Polymethacrylatdiol (Fa. Tego Chemie Service GmbH) sowie 1,1 Gew.-Teilen 3-{3,5,7,9,11,13,15-Heptaisobutypentacyclo [9.5.1.1(3,9).1(5,15).1(7,13)]octasiloxan-1-yl}propylisocyanat (Fa. Degussa AG) wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80 - 90 °C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (Theorie: 10,86 Gew.-%). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

- 26 -

Anschließend werden 28,5 Gew.-Teile Proglyde® DMM (Fa. Dow Chemical) zugesetzt.

Fluorgehalt (bez. auf Bindemittel): 2,2 Gew.-%

- 27 -

Übersicht KomponentenStufe a): Fluormodifiziertes Makromonomer (A1)

- (A4) Fluoralkohol-Komponente
- 5 (B)(ii) Polyisocyanat-Komponente II
- (C)(ii) Funktionalisierungs-Komponente II
- (L)(ii) Lösemittel-Komponente III

Stufe b): Fluormodifiziertes Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch

- 10 (A1) Fluormodifiziertes Makromonomer aus Stufe a)
- (A2) höhermolekulare Polyol-Komponente
- (A3)(i) niedermolekulare Polyol-Komponente I
- (B)(i) Polyisocyanat-Komponente I
- (C)(i) Funktionalisierungs-Komponente I
- 15 (F)(i) Formulierungs-Komponente I
- (L)(i) Lösemittel-Komponente I

Stufe c): Fluormodifiziertes Polyurethanharz

- (D) Vernetzer-Komponente (Gemisch), enthaltend
- 20 (B)(iii) Polyisocyanat-Komponente III
- (A3)(ii) niedermolekulare Polyol-Komponente II
- (E) niedermolekulare Polyamin-Komponente
- (F)(ii) Formulierungs-Komponente II
- (L)(iii) Lösemittel-Komponente I

25

Ansprüche

1. Fluormodifiziertes ein- oder zweikomponentiges Polyurethanharz mit verbesserten
5 Oberflächeneigenschaften, erhältlich durch
- a) die Herstellung eines fluormodifizierten Polyurethan-Prepolymers mit freien
Isocyanat-Gruppen oder freien Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen oder
eines fluormodifizierten Polyol-Gemisches mit freien Hydroxyl-Gruppen
10 (Bindemittel), wobei man
- a₁) ein fluormodifiziertes Makromonomer (A1) mit zwei oder mehreren
gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Amino- und/oder Hydroxyl-
Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 2000 Dalton, eine
15 höhermolekularen Polyol-Komponente (A2) mit zwei oder mehreren
gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer
Molekularmasse von 500 bis 6000 Dalton sowie eine niedermolekularen
Polyol-Komponente (A3)(i) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-
Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis
20 499 Dalton
entweder
mit einer Polyisocyanat-Komponente (B)(i), bestehend aus mindestens einem
Diisocyanat, Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-
Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen
25 Isocyanat-Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität, ggf. in
Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in Gegenwart eines
Katalysators zur Reaktion bringt
oder
ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in
30 Gegenwart eines Katalysators abmischt,
- a₂) ggf. das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus
Stufe a₁) mit einer ggf. fluormodifizierten Funktionalisierungs-Komponente

- 29 -

(C)(i) mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen und/oder einer oder mehreren gegenüber Hydroxyl-Gruppen reaktiven Isocyanat-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 2500 Dalton, ausgewählt aus den Gruppen der (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Polyole und/oder Polyamine und/oder Polyaminoalkohole und/oder reaktiven polyhedralen oligomeren Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel $(RSiO_{1.5})_n$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$ und $R =$ beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen und einer Molmasse von 250 bis 25 000 Dalton, zur Reaktion bringt,

a₃) das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus den Stufen a₁) oder a₂) mit einer Formulierungs-Komponente (F)(i) versetzt

sowie schließlich durch

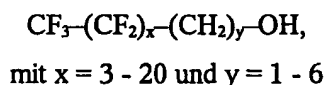
b) die Herstellung eines fluormodifizierten Polyurethanharzes mit einem polymergebundenen Fluor-Gehalt von 1 bis 4 Gew.-% im Gesamtsystem, indem man das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe a₃) im Falle einer einkomponentigen Applikation mit Luftfeuchtigkeit oder das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus Stufe a₃) (Bindemittel) im Falle einer zweikomponentigen Applikation mit einer Vernetzer-Komponente (D) (Härter), einer Formulierungs-Komponente (F) (ii) ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(iii) sowie eines Katalysators zur Reaktion bringt und wobei man als Vernetzer-Komponente (D) im Falle des Polyol-Gemisches aus Stufe a₃) eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii), bestehend aus mindestens einem Diisocyanat, Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität und im Falle des Polyurethan-Prepolymers eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii) oder eine niedermolekulare Polyol-Komponente (A3)(ii) mit zwei oder mehreren

- 30 -

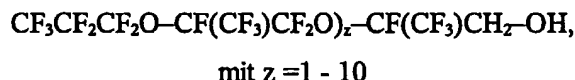
gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 499 Dalton und/oder eine niedermolekulare Polyamin-Komponente (E) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton einsetzt.

2. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das fluormodifizierte Makromonomer (A1) dadurch hergestellt wurde, dass man

- c₁) eine Fluoralkohol-Komponente (A4) bestehend aus einem Perfluoralkylalkohol mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



oder einem Hexafluorpropenoxid (HFPO)-Oligomer-Alkohol der allgemeinen Formel



oder aber Gemische aus diesen mit einer gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppe und einer Molekularmasse von 250 bis 5000 Dalton mit einer Polyisocyanat-Komponente (B)(ii), bestehend aus mindestens einem Diisocyanat, Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität, ggf. in Gegenwart einer Lösemittelkomponente (L)(ii) und ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt,

- c₂) ggf. das Preaddukt aus Stufe c₁) vollständig mit einer Funktionalisierungs-

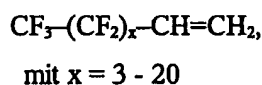
- 31 -

Komponente (C)(ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton, ausgewählt aus der Gruppe der (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Polyole und/oder Polyamine und/oder Polyaminoalkohole, zur Reaktion bringt.

3. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als fluormodifiziertes Makromonomer (A1) Umsetzungsprodukte bzw. Makromonomere mit monomodaler Molmassenverteilung aus monofunktionellen Perfluoroalkylkoholen, Isophorondiisocyanat oder Toluendiisocyanat und Diethanolamin eingesetzt werden.

4. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als fluormodifiziertes Makromonomer(A1) ggf. lösemittelhaltige Umsetzungsprodukte aus

i) Perfluoroalkylalkenen und Diethanolamin, vorzugsweise Perfluoroalkylalkene mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



und/oder

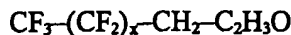
ii) Alkyl(per)fluoro(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylaten und Diethanolamin

und/oder

iii) (Per)fluoroalkylalkylenoxiden und N-Methylethanolamin oder Diethanolamin mit bevorzugten (Per)fluoroalkylalkylenoxiden der

- 32 -

allgemeinen Formel

mit $x = 3 - 20$

5

eingesetzt werden.

5. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als höhermolekulare Polyol-Komponente (A2) (hydrophob modifizierte) Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, hydroxyfunktionelle Makromonomere und Telechele wie α,ω -Polymethacrylatdiole, α,ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxane, hydroxyfunktionelle Epoxid-Harze, hydroxyfunktionelle Keton-Harze, hydroxyfunktionelle Polysulfide, hydroxyfunktionelle Triglyceride, oxidativ trocknende Alkydharze auf Basis von Bisepoxiden und ungesättigten Fettsäuren oder Gemische daraus eingesetzt werden.
- 10
6. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A2) lineare bzw. difunktionelle (hydrophob modifizierte) Polyether- und/oder Polyester- und/oder Polycaprolacton- und/oder Polycarbonat-Polyole und/oder α,ω -Polymethacrylatdiole mit einer Molekularmasse von 500 bis 3 000 Dalton eingesetzt werden.
- 20
7. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A3)(i) und (A3)(ii) 1,4-Butandiol und/oder 2-Methyl-1,3-propandiol und/oder 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol eingesetzt werden.
- 25
8. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponenten (B)(i) und/oder (B)(ii) und/oder (B)(iii) difunktionelle Polyisocyanat-Derivate bzw. Umsetzungsprodukte aus mindestens trifunktionellen aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten
- 30

- 33 -

und ggf. fluormodifizierten aminofunktionellen polyhedralen oligomeren Polysilasesquioxanen (POSS) der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$ und $R =$ beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen eingesetzt werden.

9. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (C)(i) um reaktive polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ mit $R =$ Aminopropyl und/oder Isocyanatopropyl und ggf.

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ und/oder H und/oder $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ -Alkyl und/oder $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ -Cycloalkyl und/oder $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl und/oder $(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe}$ und/oder und/oder Epoxypropyl und/oder Dimethoxysilyloxy und/oder Methacryloyloxypropyl und/oder Triethoxysilylpropyl handelt.

10. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (C)(i) reaktive polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel



verwendet werden,

wobei $a = 0$ oder 1

$b = 0$ oder 1

$a + b = 1$

$m = 4, 6, 8, 10, 12$

sowie

$R =$ Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit

- 34 -

oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R

bedeuten und sowohl die Substituenten von Typ R als auch die Substituenten von Typ X gleich oder unterschiedlich sind.

11. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als niedermolekulare Polyamin-Komponente (E) (cyclo) aliphatische und/oder aromatische Polyamine und/oder Aminoalkohole eingesetzt werden.
12. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als niedermolekulare Polyamin-Komponente (E) latente Härter auf Basis von Aldiminen und/oder Ketiminen und/oder Enaminen eingesetzt werden.
13. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Formulierungs-Komponente (F)(i) und (F)(ii) Entschäumer, Entlüfter, Gleit- und Verlaufadditive, Dispergieradditive, Substratnetzadditive, Hydrophobierungsmittel, Rheologieadditive, Koaleszenzhilfsmittel, Mattierungsmittel, Haftvermittler, Frostschutzmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Bakterizide, Fungizide, weitere Polymere sowie Füllstoffe, Pigmente, Nanopartikel oder geeignete Kombination daraus eingesetzt werden.
14. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten

- 35 -

(A1), (A2), (A3)(i) und (B)(i) in Stufe a) auf einen Wert von 0,5 bis 10,0, vorzugsweise 1,5 bis 6,0, eingestellt wird.

- 5 15. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalentverhältnis der Komponenten (A4) und (B)(ii) in Stufe c₁) auf 1,9 bis 2,1 und das NCO/OH+NH-Equivalentverhältnis der Komponenten im Preaddukt aus Stufe c₁) und (C)(ii) in Stufe c₂) auf 0,95 bis 1,05 eingestellt wird.
- 10 16. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis von Bindemittel und Härter in Stufe b) auf einen Wert von 1,0 bis 2,0, vorzugsweise 1,0 bis 1,5, eingestellt wird.
- 15 17. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufen a), b) und c) in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) und (B) eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators durchgeführt werden.
- 20 18. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe a) der Festkörpergehalt an fluormodifiziertem Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch, bestehend aus den Komponenten (A1), (A2), (A3)(i) (B)(i) und (C)(i), auf 25 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels, bestehend aus den Komponenten (A1), (A2), (A3)(i), (B)(i), ggf. (C)(i), (F)(i), ggf. L(i) und ggf. (L)(iii), eingestellt wird.
- 25 19. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 18, nach
30 dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe b) der Festkörpergehalt an Vernetzer-Komponente, bestehend aus den Komponenten (B)(iii) bzw. (B)(iii) oder (A3)(ii) und/oder (E), auf 25 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge des Härters (D), bestehend aus den

- 36 -

Komponenten (B)(iii) oder (A3)(ii) und/oder (E), (F)(ii) und ggf. (L)(iii),
eingestellt wird.

20. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch
5 gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Polymer bestehend aus den Komponenten
(A), (B), (C) und (E) eine mittlere Molekularmasse (Zahlenmittel) von 10 000
bis 100 000 Dalton aufweist.
21. Verfahren zur Herstellung des fluormodifizierten Polyurethanharzes nach den
10 Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) ein fluormodifiziertes Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch
(Bindemittel), dadurch herstellt, dass man
 - 15 a₁) die Komponenten (A1), (A2) und (A3)(i) entweder mit der Komponente
(B)(i) ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in
Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt, wobei die Hydroxyl-
Gruppen der Komponenten (A1), (A2), (A3)(i) teilweise oder vollständig
mit den Isocyanat-Gruppen der Komponente (B)(i) umgesetzt werden,
20 oder ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in
Gegenwart eines Katalysators abmischt,
 - a₂) ggf. das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder das Polyol-
Gemisch aus Stufe a₁) noch mit einer ggf. fluormodifizierten
25 Funktionalisierungs-Komponente (C)(i) zur Reaktion bringt,
 - a₃) das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus
den Stufen a₁) oder a₂) mit einer Formulierungs-Komponente (F)(i)
versetzt, wobei die Formulierungsbestandteile einzeln oder gemeinsam
30 vor, während oder nach der Umsetzung oder Abmischung der einzelnen
Komponenten zugegeben werden, und
 - b) ein fluormodifiziertes Polyurethanharz dadurch herstellt, dass man das

- 37 -

fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe a₃) im Falle einer einkomponentigen Applikation mit Luftfeuchtigkeit oder das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus Stufe a₃) (Bindemittel) im Falle einer zweikomponentige Applikation mit einer Vernetzer-Komponente (D) (Härter), einer Formulierungs-Komponente (F)(ii) und ggf. einer Lösemittel-Komponente (L)(iii), ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt, wobei als Vernetzer-Komponente (D) im Falle des Polyol-Gemisches eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii) und im Falle des Polyurethan-Prepolymers eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii) oder eine niedermolekulare Polyol-Komponente (A3)(ii) und/oder eine niedermolekulare Polyamin-Komponente (E) eingesetzt und die Formulierungsbestandteile einzeln oder gemeinsam vor, während oder nach der Abmischung der einzelnen Komponenten zugegeben werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass man das fluormodifizierte Makromonomer (A1) dadurch herstellt, dass man

- c₁) eine Fluoralkohol-Komponente (A4) mit der Polyisocyanat-Komponente (B)(ii) ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(ii) und ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt, wobei die Reaktionsbedingungen und die Selektivitäten der Komponenten (A4) und (B)(ii) so gewählt werden, dass nur eine Isocyanat-Gruppe der Komponente (B)(ii) mit der Komponente (A4) reagiert, und anschließend
- c₂) ggf. das Preaddukt aus Stufe c₁) vollständig mit der Funktionalisierungs-Komponente (C)(ii) zur Reaktion bringt, wobei die Reaktionsbedingungen und die Selektivität der Komponente (C)(ii) so gewählt werden, dass nur eine reaktive Gruppe der Komponente (C)(ii) mit der/den freien Isocyanat-Gruppe(n) des Preaddukts reagiert.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsstufen a₁) und a₂) bei einer Temperatur von 40 bis 120 °C, vorzugsweise bei 50 bis 110 °C durchführt.
- 5 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsstufen a₃) und b) bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C durchführt.
- 10 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsstufen c₁) und c₂) bei einer Temperatur von - 20 bis 50 °C, vorzugsweise bei 0 bis 30 °C durchführt.
- 15 26. Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach den Ansprüchen 1 bis 20 im Bau- oder Industriebereich zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen, wie
- Anorganische Oberflächen,
wie z.B. poröse, saugende, raue und polierte Baumaterialien und
20 Bauwerkstoffe aller Art (wie z. B. Beton, Gips, Kieselsäure und Silikate, Kunststein, Naturstein (wie z. B. Granit, Marmor, Sandstein, Schiefer, Serpentin), Ton, Zement, Ziegel) sowie Emaille, Füllstoffe und Pigmente, Glas, Keramik, Metalle und Metalllegierungen,
 - 25 ● Organische Oberflächen,
wie z. B. Holz und Holzwerkstoffe, Holzfurnier, glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK), Kunststoffe, Leder, Naturfasern, polare organische Polymere aller Art, Verbundmaterialien.
- 30 27. Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach den Ansprüchen 1 bis 20 zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung im Baubereich wie z. B.

- 39 -

- Antigraffiti / Antisoiling Coatings
 - Easy-To-Clean Coatings
 - weitere Beschichtungen aller Art (wie z. B. Balkonbeschichtungen, Dach
(ziegel)beschichtungen, Einbrennlacke, Farben und Lacke,
5 Fassadenfarben, Bodenbeschichtungen, leicht-, mittel und hochbelastbare
Industrieböden, Parkdeckbeschichtungen, Sportböden)
 - Abdichtungen
 - Betonfertigteile
 - Betonformteile
 - 10 ● Fliese und Fuge
 - Kleb- und Dichtstoffe
 - Lärmschutzwände
 - Korrosionsschutz
 - Putze und Dekorputze
 - 15 ● Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) und Wärmedämmsysteme (WDS).
28. Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach den Ansprüchen 1
bis 19 im Bereich
- Automobilindustrie
 - 20 ● Coil Coatings
 - Einbrennlacke
 - Glasfassaden und Glasoberflächen
 - Keramik und Sanitärkeramik
 - Lederzurichtung
 - 25 ● oberflächenmodifizierte Füllstoffe und Pigmente
 - Papierbeschichtung
 - Rotoren von Windkraftanlagen
 - Schiffsfarben.

- 40 -

29. Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach den Ansprüchen 1 bis 19 im Bau- oder Industriebereich zur Massenhydrophobierung/-oleophobierung von Beton, wie z. B.

- Betonfertigteile
- 5 ● Betonformteile
- Ortbeton
- Spritzbeton
- Transportbeton.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
/EP2004/007391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/28 C09D175/04 C08G18/32 C08G18/38 C08G18/62
C08G18/71

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 136 278 A (UKIMA COLOUR & CHEM MFG ; DAINICHISEIKA COLOR CHEM (JP)) 26 September 2001 (2001-09-26) page 13, line 15 - line 40 example 1; table 1	1-3, 8, 21-23
A	WO 01/25320 A (DU PONT) 12 April 2001 (2001-04-12) example 3	1-29
A	EP 0 405 534 A (SYREMONT SPA) 2 January 1991 (1991-01-02) cited in the application page 2, line 14 - page 4, line 25 examples 1,6	1-29
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 2004

Date of mailing of the international search report

13/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No
/EP2004/007391

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/36951 A (GORE & ASS) 9 October 1997 (1997-10-09) cited in the application example 1 -----	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
/EP2004/007391

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1136278	A	26-09-2001	CN	1316337 A	10-10-2001
			DE	60100088 D1	27-02-2003
			DE	60100088 T2	09-10-2003
			EP	1136278 A1	26-09-2001
			JP	2001334761 A	04-12-2001
			TW	487646 B	21-05-2002
			US	2001034301 A1	25-10-2001

WO 0125320	A	12-04-2001	US	6207224 B1	27-03-2001
			AU	757281 B2	13-02-2003
			AU	7851900 A	10-05-2001
			BR	0014823 A	11-06-2002
			CA	2382068 A1	12-04-2001
			CN	1402755 T	12-03-2003
			EP	1230295 A1	14-08-2002
			JP	2004522805 T	29-07-2004
			NZ	517432 A	26-09-2003
			TW	521083 B	21-02-2003
			WO	0125320 A1	12-04-2001
			US	2001053417 A1	20-12-2001

EP 0405534	A	02-01-1991	IT	1230164 B	14-10-1991
			AT	110397 T	15-09-1994
			DE	69011765 D1	29-09-1994
			DE	69011765 T2	22-12-1994
			DK	405534 T3	19-09-1994
			EP	0405534 A1	02-01-1991
			ES	2058692 T3	01-11-1994
			US	5189135 A	23-02-1993

WO 9736951	A	09-10-1997	AU	1698297 A	22-10-1997
			WO	9736951 A1	09-10-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP2004/007391

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/28 C09D175/04 C08G18/32 C08G18/38 C08G18/62
C08G18/71

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 136 278 A (UKIMA COLOUR & CHEM MFG ; DAINICHISEIKA COLOR CHEM (JP)) 26. September 2001 (2001-09-26) Seite 13, Zeile 15 - Zeile 40 Beispiel 1; Tabelle 1	1-3,8, 21-23
A	WO 01/25320 A (DU PONT) 12. April 2001 (2001-04-12) Beispiel 3	1-29
A	EP 0 405 534 A (SYREMONT SPA) 2. Januar 1991 (1991-01-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 14 - Seite 4, Zeile 25 Beispiele 1,6	1-29

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
/EP2004/007391

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 97/36951 A (GORE & ASS) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1</p> <p>-----</p>	1-29

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffen

in, die zur selben Patentfamilie gehören

tionales Aktenzeichen

/EP2004/007391

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1136278 A	26-09-2001	CN 1316337 A	10-10-2001
		DE 60100088 D1	27-02-2003
		DE 60100088 T2	09-10-2003
		EP 1136278 A1	26-09-2001
		JP 2001334761 A	04-12-2001
		TW 487646 B	21-05-2002
		US 2001034301 A1	25-10-2001
WO 0125320 A	12-04-2001	US 6207224 B1	27-03-2001
		AU 757281 B2	13-02-2003
		AU 7851900 A	10-05-2001
		BR 0014823 A	11-06-2002
		CA 2382068 A1	12-04-2001
		CN 1402755 T	12-03-2003
		EP 1230295 A1	14-08-2002
		JP 2004522805 T	29-07-2004
		NZ 517432 A	26-09-2003
		TW 521083 B	21-02-2003
		WO 0125320 A1	12-04-2001
		US 2001053417 A1	20-12-2001
EP 0405534 A	02-01-1991	IT 1230164 B	14-10-1991
		AT 110397 T	15-09-1994
		DE 69011765 D1	29-09-1994
		DE 69011765 T2	22-12-1994
		DK 405534 T3	19-09-1994
		EP 0405534 A1	02-01-1991
		ES 2058692 T3	01-11-1994
		US 5189135 A	23-02-1993
WO 9736951 A	09-10-1997	AU 1698297 A	22-10-1997
		WO 9736951 A1	09-10-1997